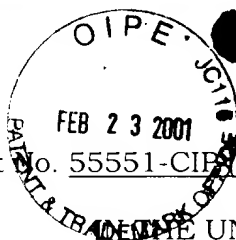


Docket No. 55551-CIP(71360)



PATENT

0400
2-22-01

In re application of: S. Kanayama, et al.
Serial No.: 09/768,931
Filed: January 24, 2001
For: Thermoplastic Resin Composition

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this paper (along with any paper referred to as being attached or enclosed) is being deposited with the United States Postal Service on the date shown below with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the: Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231.

Date: February 23, 2001

By: Annemarie Serrecchia
Annemarie Serrecchia

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPIES

Attached please find the certified copy of the foreign application from which priority is claimed for this case:

Country: JAPAN
Application Number: 2000-15530
Filing Date: 2000 1 25

Country: JAPAN
Application Number: 2000-15531
Filing Date: 2000 1 25

S. Kanayama, et al.
U.S.S.N. 09/768,931
Page Two

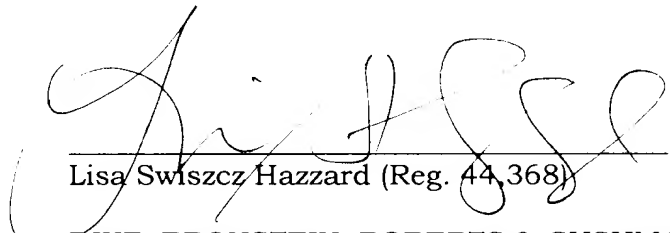
Country: JAPAN
Application Number: 2000-15889
Filing Date: 2000 1 25

Country: JAPAN
Application Number: 2000-016033
Filing Date: 2000 1 25

WARNING: "When a document that is required by statute to be certified must be filed, a copy, including a photocopy or facsimile transmission of the certification is not acceptable."
37 C.F.R. 1.4(f) (emphasis added).

Respectfully Submitted,

2/20/2001
Date



Lisa Swiszczy Hazzard (Reg. 44,368)

DIKE, BRONSTEIN, ROBERTS & CUSHMAN
Intellectual Property Practice Group of
EDWARDS & ANGELL, LLP
130 Water Street
Boston, MA 02109
(617) 523-3400

162732



本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2 0 0 0 年 1 月 2 5 日

出 願 番 号
Application Number:

特 願 2 0 0 0 - 0 1 5 5 3 0

出 願 人
Applicant (s):

三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社

2 0 0 1 年 2 月 2 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造

出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 1 - 3 0 0 4 6 1 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 M99075

【提出日】 平成12年 1月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 67/00
C08L 60/00

【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニア
リングプラスチック株式会社 技術センター内

【氏名】 金山 聡

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニア
リングプラスチック株式会社 技術センター内

【氏名】 畠山 達彦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニア
リングプラスチック株式会社 技術センター内

【氏名】 成田 賢一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱エンジニア
リングプラスチック株式会社 技術センター内

【氏名】 本間 賢

【特許出願人】

【識別番号】 594137579

【氏名又は名称】 三菱エンジニアリングプラスチック株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097928

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡田 数彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003447

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明芳香族熱可塑性樹脂 (a) と、少なくとも 2 種類のジカルボン酸成分とジオール成分とから成り且つジカルボン酸成分の 1 ～ 5 0 モル % がナフタレンジカルボン酸成分である共重合ポリエステル樹脂 (b) と、酸化防止剤 (c) とを含有し、上記 (a) 及び (b) 成分の合計量 (1 0 0 重量部) に対し、上記の各 (a)、(b) 及び (c) 成分の割合がそれぞれ次の条件を満足することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【数 1】

$50 \text{ 重量部} < (a) \leq 99.99 \text{ 重量部}$

$0.01 \text{ 重量部} \leq (b) < 50 \text{ 重量部}$

$0.001 \text{ 重量部} \leq (c) \leq 1 \text{ 重量部}$

【請求項 2】 透明芳香族熱可塑性樹脂 (a) がポリカーボネート樹脂である請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】 透明芳香族熱可塑性樹脂 (a) の粘度平均分子量が、メチレンクロライド溶媒中 2 5℃ で測定された溶液粘度より換算した粘度平均分子量として、1 0, 0 0 0 ～ 1 0 0, 0 0 0 である請求項 1 又は 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】 共重合ポリエステル樹脂 (b) におけるジカルボン酸成分の 2 ～ 4 0 モル % がナフタレンジカルボン酸成分である請求項 1 ～ 3 の何れかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】 共重合ポリエステル樹脂 (b) におけるナフタレンジカルボン酸成分以外のジカルボン酸成分が芳香族ジカルボン酸成分である請求項 1 ～ 4 の何れかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】 芳香族ジカルボン酸成分が、フタル酸成分、イソフタル酸成分および／またはテレフタル酸成分である請求項 5 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】 共重合ポリエステル樹脂 (b) におけるジオール成分が脂肪

族ジオール成分である請求項 1 ～ 6 の何れかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 8】 脂肪族ジオール成分がエチレングリコール成分または 1, 4-ブタンジオール成分である請求項 7 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 9】 共重合ポリエステル樹脂 (b) の極限粘度が、テトラクロロエタン/フェノール = 5/5 混合溶媒中 30℃での測定値として、0.3 ～ 2.0 dl/g である請求項 1 ～ 8 の何れかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 10】 酸化防止剤 (c) がリン系酸化防止剤および/またはフェノール系酸化防止剤である請求項 1 ～ 9 の何れかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱可塑性樹脂組成物に関し、詳しくは、主としてポリカーボネート樹脂などの透明芳香族熱可塑性樹脂と特定の共重合ポリエステル樹脂とから成る熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

熱可塑性樹脂、特にエンジニアリングプラスチックは、優れた機械的強度や耐衝撃強度を有することから、各種用途に使用されている。しかし、例えば、ポリエステル樹脂は耐薬品性に優れているが耐熱性の点で必ずしも満足できず、また、ポリカーボネート樹脂は透明性や耐熱性に優れているが耐薬品性が不十分でありその用途が制限されている。

【0003】

これまでに、ポリカーボネート樹脂の耐薬品性を改良する目的で各種の樹脂を配合する提案がなされている。例えば、ポリエチレンテレフタレートとポリカーボネートとを熔融混合した熱可塑性材料が特公昭 36-14035 号公報に記載され、ポリテトラメチレンナフタレート及び/又はポリヘキサメチレンナフタレートを含むポリカーボネート組成物が特開昭 48-96646 号公報に記載されているが、透明性が低下する欠点がある。

【0004】

また、ポリカーボネートとポリテトラメチレンテレフタレートとの樹脂組成物が特開昭48-54160号公報に記載されているが、ポリテトラメチレンテレフタレートの配合量を多くすると耐薬品性は改良されるものの透明性が失われる欠点があり、透明で且つ耐薬品性や耐熱性に優れる熱可塑性樹脂組成物を得ることは困難である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、透明で且つ耐薬品性に優れ、しかも、成形加工時の安定性にも優れた、主としてポリカーボネート樹脂などの透明熱可塑性樹脂と特定の共重合ポリエステル樹脂とから成る熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明の要旨は、透明芳香族熱可塑性樹脂（a）と、少なくとも2種類のジカルボン酸成分とジオール成分とから成り且つジカルボン酸成分の1～50モル%がナフタレンジカルボン酸成分である共重合ポリエステル樹脂（b）と、酸化防止剤（c）とを含有し、上記（a）及び（b）成分の合計量（100重量部）に対し、上記の各（a）、（b）及び（c）成分の割合がそれぞれ次の条件を満足することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物に存する。

【0007】

【数2】

$$50 \text{ 重量部} < (a) \leq 99.99 \text{ 重量部}$$

$$0.01 \text{ 重量部} \leq (b) < 50 \text{ 重量部}$$

$$0.001 \text{ 重量部} \leq (c) \leq 1 \text{ 重量部}$$

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明につき詳細に説明する。先ず、本発明で使用する透明芳香族熱可塑性樹脂（a）について説明する。本発明における透明芳香族熱可塑性樹脂は、分子内に芳香環を有し、可視領域の光線透過率が高い熱可塑性樹脂を指す。具体

的には、厚さ 3 mm の成形体とした際の J I S R 3106 に記載の可視光線透過率が 80 % 以上であることを意味する。斯かる透明芳香族熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスチレン系樹脂などが好適に使用されるが、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、透明ポリアミド樹脂なども使用し得る。アクリル樹脂の様な透明脂肪族熱可塑性樹脂の場合は、後述の共重合ポリエステル樹脂 (b) との配合により透明性が低下する。

【0009】

ポリカーボネート樹脂としては、芳香族ジヒドロキシ化合物またはこれと少量のポリヒドロキシ化合物をホスゲン又は炭酸ジエステルと反応させることによって得られる分岐していてもよい熱可塑性芳香族ポリカーボネートの重合体または共重合体が挙げられる。

【0010】

芳香族ジヒドロキシ化合物としては、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン (=ビスフェノール A)、2, 2-ビス (3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル) プロパン (=テトラブromoビスフェノール A)、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ブタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) オクタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、1, 1-ビス (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-bromo-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) ジフェニルメタン等で例示されるビス (ヒドロキシアリール) アルカン類; 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロペンタン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等で例示されるビス (ヒドロキシアリール) シクロアルカ

ン類；4，4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4，4'-ジヒドロキシ-3，3'-ジメチルジフェニルエーテル等で例示されるジヒドロキシジアリールエーテル類；4，4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4，4'-ジヒドロキシ-3，3'-ジメチルジフェニルスルフィド等で例示されるジヒドロキシジアリールスルフィド類；4，4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4，4'-ジヒドロキシ-3，3'-ジメチルジフェニルスルホキシド等で例示されるジヒドロキシジアリールスルホキシド類；4，4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4，4'-ジヒドロキシ-3，3'-ジメチルジフェニルスルホン等で例示されるジヒドロキシジアリールスルホン類；ハイドロキノン、レゾルシン、4，4'-ジヒドロキシジフェニル等が挙げられる。これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は、必要に応じ2種以上混合して使用してもよい。これらの中では特に2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンが好適に使用される。

【0011】

また、分岐した芳香族ポリカーボネート樹脂を得るには、フロログルシン、2，6-ジメチル-2，4，6-トリス（4-ヒドロキシフェニル）-3-ヘプテン、4，6-ジメチル-2，4，6-トリス（4-ヒドロキシフェニル）-2-ヘプテン、1，3，5-トリス（2-ヒドロキシフェニル）ベンゾール、1，1，1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、2，6-ビス（2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル）-4-メチルフェノール、 α ， α' ， α'' -トリス（4-ヒドロキシフェニル）-1，3，5-トリイソプロピルベンゼン等で例示されるポリヒドロキシ化合物、3，3-ビス（4-ヒドロキシアリール）オキシインドール（=イサチンビスフェノール）、5-クロロイサチンビスフェノール、5，7-ジクロロイサチンビスフェノール、5-ブロムイサチンビスフェノール等を使用すればよい。

【0012】

ホスゲン法ポリカーボネートの場合、末端停止剤または分子量調節剤を使用してもよい。末端停止剤または分子量調節剤としては、一価のフェノール性水酸基を有する化合物が挙げられ、通常フェノール、p-tert-ブチルフェノール、トリブロモフェノール等の他に、長鎖アルキルフェノール、脂肪族カルボン酸クロ

ライド、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸、ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル、アルキルエーテルフェノール等が例示される。本発明で使用されるポリカーボネート樹脂の場合、末端停止剤または分子量調節剤は、必要に応じ2種以上混合して使用してもよい。

【0013】

ポリカーボネート樹脂の分子量は、メチレンクロライド溶媒中25℃で測定された溶液粘度より換算した粘度平均分子量として、通常10,000~100,000であり、好ましくは15,000~50,000である。

【0014】

ポリアリレートは、芳香族ジカルボン酸と二価フェノールから成る全芳香族ポリエステル樹脂である。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸およびこれらの混合フタル酸などが挙げられ、二価フェノールとしては、ビスフェノールAなどが挙げられる。ポリアリレートとしては、好ましくは、テレフタル酸/イソフタル酸とビスフェノールAから成る全芳香族ポリエステルが挙げられる。

【0015】

ポリスチレン系樹脂としては、スチレン単量を重合してなる単独重合体、炭素-炭素二重結合を有する化合物との共重合体などが挙げられる。炭素-炭素二重結合を有する化合物としては、具体的には、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、アクリロニトリル、アクリル酸系化合物、無水マレイン酸、マレイミド系化合物、ブタジエン、イソプレン等が挙げられ、これらは、単独で使用しても二種以上を混合して使用してもよい。斯かるポリスチレン系樹脂の製造方法としては、乳化重合法、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法などが挙げられる。当該ポリスチレン系樹脂の重量平均分子量は、通常100,000~500,000程度である。重量平均分子量は例えば光散乱法により求めることが出来る。

【0016】

透明芳香族熱可塑性樹脂(a)として特にポリカーボネート樹脂が好適に使用される。

【0017】

次に、本発明で使用する共重合ポリエステル樹脂（b）について説明する。本発明においては、少なくとも2種類のジカルボン酸成分とジオール成分とから成り且つ全ジカルボン酸成分の1～50モル%がナフタレンジカルボン酸成分である共重合ポリエステル樹脂を使用する。共重合ポリエステル樹脂を得る方法としては、例えば、ナフタレンジカルボン酸およびナフタレンジカルボン酸以外のジカルボン酸とジオールとを使用して共重合する方法が挙げられる。ナフタレンジカルボン酸やナフタレンジカルボン酸以外のジカルボン酸の代わりにそれらのエステル形成性誘導体を使用することも出来る。

【0018】

ナフタレンジカルボン酸としては、2，6-ナフタレンジカルボン酸、2，7-ナフタレンジカルボン酸、2，3-ナフタレンジカルボン酸、1，8-ナフタレンジカルボン酸、1，7-ナフタレンジカルボン酸、1，6-ナフタレンジカルボン酸、1，5-ナフタレンジカルボン酸、1，4-ナフタレンジカルボン酸、1，3-ナフタレンジカルボン酸、1，2-ナフタレンジカルボン酸などの各種異性体が挙げられる。これらのナフタレンジカルボン酸異性体は、必要に応じ2種以上混合して使用してもよい。これらの中では特に2，6-ナフタレンジカルボン酸が好適に使用される。

【0019】

ナフタレンジカルボン酸以外のジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸およびオキシ酸などが挙げられ、好ましくは芳香族ジカルボン酸である。芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸などが挙げられる。

【0020】

脂環族ジカルボン酸としては、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの上記の芳香族ジカルボン酸の核水添化合物が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸などが挙げられる。オキシ酸としては

、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシカプロン酸などが挙げられる。これらのジカルボン酸成分は、必要に応じ2種以上混合して使用してもよい。これらのジカルボン酸の中では、フタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸が好ましく、テレフタル酸が更に好ましい。

【0021】

ジオールとしては、脂肪族ジオール、脂環族ジオール、芳香族ジオール、芳香族ジオールのエチレンオキサイド付加物などが挙げられ、好ましくは脂肪族ジオールである。脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-デカンジオール、1, 10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール等が挙げられる。

【0022】

上記の他、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコール；1, 2-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 1-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。芳香族ジオールとしては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン等が挙げられる。

【0023】

芳香族ジオールのエチレンオキサイド付加物としては、2, 2-ビス(4- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4- β -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン等が挙げられる。これらのジオール成分は、必要に応じ2種以上混合して使用してもよい。これらの中では、エチレングリコール及び1, 4-ブタンジオールが好ましく、エチレングリコールが更に好ましい。

【0024】

共重合ポリエステル樹脂（b）におけるジカルボン酸成分中のナフタレンジカルボン酸成分の割合は1～50モル％である。1モル％未満であると耐薬品性の改良効果が不十分であり、50モル％を超えると透明性が低下する。ジカルボン酸成分中のナフタレンジカルボン酸の割合の下限は、好ましくは2モル％以上であり、更に好ましくは4モル％以上であり、特に好ましくは6モル％以上である。ジカルボン酸成分中のナフタレンジカルボン酸の割合の上限は、好ましくは40モル％以下であり、更に好ましくは25モル％以下である。

【0025】

本発明における共重合ポリエステル樹脂（b）の分子量は、特に限定されないが、テトラクロロエタン／フェノール＝5／5混合溶媒中30℃で測定された極限粘度として、通常0.3～2.0dl/g、好ましくは0.4～1.5dl/g、更に好ましくは0.5～1.4dl/gである。

【0026】

次に、本発明で使用する酸化防止剤（c）について説明する。本発明における酸化防止剤としては、特に限定されないが、例えば、リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤などが挙げられる。

【0027】

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、1,1-ビス（5-tert-ブチル-2-メチル-4-ヒドロキシフェニル）ブタン、1,1,3-トリス（5-tert-ブチル-2-メチル-4-ヒドロキシフェニル）ブタン、オクタデシル-3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、ペンタエリスリチル-テトラキス（3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）、2,2-チオージエチレンビス（3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）、3,9-ビス（2-（3-（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）-プロピオニルオキシ）-1,1-ジメチルエチル）-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、トリス-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-イソシアヌレート、トリエチレン

グリコールービス (3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、1,6-ヘキサンジオールービス (3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、2,4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、N,N'-ヘキサメチレンビス (3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマミド)、N,N'-ビス (3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル)ヒドラジン、2,2'-チオビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスフォネート-ジエチルエステル、4,4'-チオビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス-(2-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-エチリデンビス (4,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)等が挙げられる。これらは、単独で使用しても二種以上を混合して使用してもよい。

【0028】

リン系酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス (ノニルフェニル)ホスファイト、ジラウリルハイドロジェンホスファイト、トリエチルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリス (2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリス (トリデシル)ホスファイト、トリステアリルホスファイト、ジフェニルモノデシルホスファイト、モノフェニルジデシルホスファイト、ジフェニルモノ (トリデシル)ホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイト、テトラフェニルテトラ (トリデシル)ペンタエリスリトールテトラホスファイト、水添ビスフェノールAフェノールホスファイトポリマー、ジフェニルハイドロジェンホスファイト、4,4'-ブチリデン-ビス (3-メチル-6-*t*-ブチルフェニルジ (トリデシル)ホスファイト)、テトラ (トリデシル)4,4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、ビス (トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジラウリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス (4-*t*-ブチ

ルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイト、水添ビスフェノール A ペンタエリスリトールホスファイトポリマー、テトラキス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) 4, 4'-ビフェニレンホスフォナイト、ビス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、2, 2'-メチレンビス (4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル) オクチルホスファイト、エチルジエチルホスホノアセテート、メチルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ブトキシエチルアシッドホスフェート、オクチルアシッドホスフェート、デシルアシッドホスフェート、ラウリルアシッドホスフェート、ステアリルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェート、ベヘニルアシッドホスフェート、フェニルアシッドホスフェート、ノニルフェニルアシッドホスフェート、シクロヘキシルアシッドホスフェート、フェノキシエチルアシッドホスフェート、アルコキシポリエチレングリコールアシッドホスフェート、ビスフェノール A アシッドホスフェート、ジエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジラウリルホスフェート、ジステアリルホスフェート、ジフェニルホスフェート、ビスノニルフェニルホスフェート、ヘキサメチルホスホリックトリアミド等が挙げられる。これらは、単独で使用しても二種以上を混合して使用してもよい。

【0029】

硫黄系酸化防止剤としては、例えば、ジドデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジテトラデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジオクタデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジトリデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス (3-ドデシルチオプロピオネート)、ペンタエリスリチルテトラキス (3-テトラデシルチオプロピオネート)、ペンタエリスリチルテトラキス (3-トリデシルチオプロピオネート) 等が挙げられる。これらは、単独で使用しても二種以上を混合して使用してもよい。

【0030】

上記の各酸化防止剤は、単独で使用しても二種以上を混合して使用してもよい

。一般に、フェノール系酸化防止剤は、樹脂の着色防止性に優れているので好ましく、また、リン系酸化防止剤は、加工安定性に優れているので好ましい。また、硫黄系酸化防止剤は、酸化防止性には優れているが、光安定性に劣ることがあるので、光安定性をそれほど要求されない用途への使用や、光安定性に優れた他の酸化防止剤や他の添加剤との組み合わせ使用が好ましい。

【 0 0 3 1 】

リン系酸化防止剤中、長鎖ジアルキルアシッドホスフェート系化合物は、ポリエステル樹脂の加熱時の物性低下に対して特に有効であるので、本発明の樹脂組成物の場合も好ましい。

【 0 0 3 2 】

本発明においては、例えば、フェノール系酸化防止剤とフェノール系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤と硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤とリン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤と二種類のリン系酸化防止剤などの様に、それぞれの特性に応じた最適な組み合わせを種々工夫することが好ましい。斯かる酸化防止剤の組合せにより、所望の物性を達成することが出来る。

【 0 0 3 3 】

本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、前記 (a) 及び (b) 成分の合計量 (100 重量部) に対し、前記 (a) 及び (b) 成分の割合がそれぞれ次の条件を満足する必要がある。

【 0 0 3 4 】

【 数 3 】

$$50 \text{ 重量部} < (a) \leq 99.99 \text{ 重量部}$$

$$0.01 \text{ 重量部} \leq (b) < 50 \text{ 重量部}$$

【 0 0 3 5 】

すなわち、本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、透明芳香族熱可塑性樹脂 (a) が 50 重量部を超えるリッチ成分でなければならない。また、共重合ポリエステル樹脂 (b) の割合が 0.01 重量部未満であると耐薬品性の改良効果が不十分であり、50 重量部以上の場合は耐熱性が不十分となる。透明芳香族熱可

塑性樹脂（a）の割合の下限は、好ましくは55重量部、更に好ましくは60重量部、特に好ましくは65重量部である。透明芳香族熱可塑性樹脂（a）の割合の上限は、好ましくは99.9重量部、更に好ましくは99.8重量部、特に好ましくは99.5重量部である。

【0036】

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、前記（a）及び（b）成分の合計量（100重量部）に対し、前記（c）成分の割合が次の条件を満足する必要がある。

【0037】

【数4】

$$0.001 \text{ 重量部} \leq (c) \leq 1 \text{ 重量部}$$

【0038】

酸化防止剤（c）の割合が0.001重量部未満であると成形加工時の安定性改良効果が不十分であり、1重量部を超えても成形加工時の安定性を損なうことになる。酸化防止剤（c）の割合の下限は、好ましくは0.005重量部、更に好ましくは0.01重量部である。酸化防止剤（c）の割合の上限は、好ましくは0.8重量部である。

【0039】

本発明の熱可塑性樹脂組成物を製造する方法としては、最終成形品を成形する直前までの任意の段階で、当業者に周知の種々の方法によって配合し混練する方法が挙げられる。配合方法としては、例えば、タンブラー、ヘンシェルミキサー等を使用する方法、フィーダーにより定量的に押出機ホッパーに供給して混合する方法などが挙げられる。混練方法としては、一軸押出機、二軸押出機などを使用する方法が挙げられる。

【0040】

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、その目的に応じ、所望の特性を付与する他のポリマー、難燃剤、耐衝撃改良剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、可塑剤、離型剤、滑剤、相溶化剤、発泡剤、ガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、炭素繊維、繊維状マグネシウム、チタン酸カリウムウイスキー、セラミ

ックウイスキー、マイカ、タルク等の補強剤、充填剤、染顔料などの一種または二種以上を含有させてもよい。

【0041】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、射出成形、ブロー成形など、慣用の成形方法に従って、所望の成形品とすることが出来る。本発明の熱可塑性樹脂組成物から成る成型品の用途としては、例えば、シート、フィルム、雑貨、家電部品、自動車部品、建築材料、中空容器などが挙げられる。更に具体的には、アーケード、カーポート、屋内プール等の屋根用パネル、表示板カバー、スイッチボタン、表示ボタン、表示パネル、メーターパネル等の透過光式成型品、デリニエーター、信号灯、遮音壁、自動車のサイドウィンドー、リアクォーターウィンドー、サンルーフ、リアパネルガーニッシュ、ヘッドランプレンズ、テールランプ等の自動車部品、鉄道用灯具カバー、カメラレンズ、電話ジャック、リレーカバー、端子台カバー、太陽電池ハウジング、アイロン水タンク、コントロールボックス、パチンコ用玉入れケース、飾り治具、スキー用などのゴーグル、保護眼鏡、保護面体、人口透析器、人口肺ケース及びそのキャップ並びにコネクタ、ミネラルウォーターボトル、街灯カバー等が挙げられる。

【0042】

本発明の熱可塑性樹脂組成物から得られる成形品のヘーズは、厚さ3mmの試験片での測定値として、通常17%以下、好ましくは15%以下、更に好ましくは10%以下である。本発明の熱可塑性樹脂組成物から得られる成形品の荷重撓み温度は、通常90℃以上であり、好ましくは100℃以上である。

【0043】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の諸例で使用した原材料および評価方法は次の通りである。

【0044】

<透明熱可塑性樹脂>

(1) ポリカーボネート樹脂：三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社製

「ユーピロン S-2000」(粘度平均分子量 25,000)

【0045】

＜ポリエステル樹脂(実施例用)＞

(1) 共重合ポリエステル樹脂：三菱化学株式会社製「ノバペックス NC102Z」：ナフタレンジカルボン酸 8 モル% 共重合ポリエチレンテレフタレート樹脂、極限粘度 0.81

(2) 共重合ポリエステル樹脂：三菱化学株式会社製「N31PET」：ナフタレンジカルボン酸 31 モル% 共重合ポリエチレンテレフタレート樹脂、極限粘度 0.50

【0046】

＜ポリエステル樹脂(比較例用)＞

(1) ポリエチレンテレフタレート樹脂：三菱化学株式会社製「ノバペックス GS400」極限粘度 0.70

(2) 共重合ポリエステル樹脂：三菱化学株式会社製「ノバペックス NC900Z」：ナフタレンジカルボン酸 92 モル% 共重合ポリエチレンテレフタレート樹脂、極限粘度 0.61

(3) ポリエステル樹脂：三菱化学株式会社製「ノバペックス FS405Z」：ポリエチレンナフタレート樹脂、極限粘度 0.70

【0047】

＜酸化防止剤＞

(1) ペンタエリスリチルーテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)(以下「A-1」と略記する)

(2) トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(以下「A-2」と略記する)

(3) ジステアリルアシッドフォスフェート(以下「A-3」と略記する)

【0048】

＜評価方法＞

(1) 透明性：厚さ 3 mm の試験片を使用してヘーズを測定した。

(2) 黄色度：厚さ 3 mm の試験片を使用して黄色度(YI)を測定した。

(3) 耐薬品性：厚さ 3.2 mm の引張試験片に変形率 1 % の撓みを負荷した状態で試験薬品を塗布し、48 時間後の破断エネルギーの保持率（試験薬品を塗布しないものに対する比率）により評価した。試験薬品としては次の薬品を使用した。

【0049】

(a) DOP：ジオクチルフタレート（フタル酸ジ（2-エチルヘキシル））（東京化成工業（株）製）

【0050】

(4) 成形加工安定性：樹脂温度 280℃、金型温度 80℃、成形サイクル 20 分の条件で射出成形を行い、シルバー発生の有無により評価した。シルバーの発生が無い場合を○、シルバーの発生がある場合を×で表した。

【0051】

実施例 1～7 及び比較例 1～5

ポリカーボネート樹脂（「S-2000」）と表 1 に示すポリエステル樹脂および酸化防止剤とを同表に記載の比率でタンブラーにて混合し、直径 30 mm の二軸ベント式押出機を使用し、バレル温度 280℃で押出してペレットを得た。このペレットを熱風乾燥器中で 120℃にて 5 時間以上乾燥した後、樹脂温度 270℃、金型温度 80℃にて、物性測定用試験片を射出成形し、評価を行った。結果を表 2 に示す。なお、表 1 中、酸化防止剤は、透明熱可塑性樹脂およびポリエステル樹脂の合計量を 100 重量部とした場合に対する配合割合（重量部：WT 部）を表す。

【0052】

【表 1】

	透明熱可 塑性樹脂 (ホ [○] リカホ [○] ネ [○] ト)		ポリエス テル樹脂		酸化防止剤	
	種類	割合 WT部	種類	割合 WT部	種類	割合 WT部
実施例 1	S-2000	99	NC102Z	1	A-1	0.01
実施例 2	S-2000	90	NC102Z	10	A-2	0.05
実施例 3	S-2000	80	NC102Z	20	A-3	0.07
実施例 4	S-2000	99	N31PET	1	A-3	0.02
実施例 5	S-2000	90	NC102Z	10	A-1/A-2	0.02/0.02
実施例 6	S-2000	90	NC102Z	10	A-2/A-3	0.05/0.03
実施例 7	S-2000	99	NC102Z	1	A-1/A-2/A-3	0.02/0.02/0.01
比較例 1	S-2000	90	NC102Z	10	-	-
比較例 2	S-2000	90	NC102Z	10	A-2	1.2
比較例 3	S-2000	90	GS400	10	A-1	0.01
比較例 4	S-2000	90	NC900Z	10	A-1	0.01
比較例 5	S-2000	90	FS405Z	10	A-1	0.01

【 0 0 5 3 】

【表 2】

	ヘーズ (%)	黄色度	耐薬品性	成形加工安定性	
				シルバー	黄色度
実施例 1	0.5	1.7	82	○	2.5
実施例 2	1.1	2.0	80	○	2.6
実施例 3	4.0	1.5	60	○	2.0
実施例 4	0.5	2.3	63	○	2.8
実施例 5	1.1	1.8	87	○	2.6
実施例 6	1.2	2.0	83	○	2.5
実施例 7	0.4	1.5	86	○	1.8
比較例 1	1.2	2.4	79	×	-
比較例 2	1.2	2.5	76	×	-
比較例 3	18.2	-	51	-	-
比較例 4	91.8	-	89	-	-
比較例 5	92.0	-	38	-	-

【0054】

【発明の効果】

以上説明した本発明の熱可塑性樹脂組成物は、耐薬品性がポリカーボネート樹脂に比べ非常に優れており、ヘーズの値が小さく透明性に優れており、しかも、成形加工時の安定性も格段に向上しており、透明性を要し且つ耐薬品性と成形加工安定性が必要な各種用途に有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】透明で且つ耐薬品性に優れ、しかも、成形加工時の安定性にも優れた、ポリカーボネート樹脂などの透明熱可塑性樹脂と特定の共重合ポリエステル樹脂とから成る熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】透明芳香族熱可塑性樹脂（a）と、少なくとも2種類のジカルボン酸成分とジオール成分とから成り且つジカルボン酸成分の1～50モル%がナフトレンジカルボン酸成分である共重合ポリエステル樹脂（b）と、酸化防止剤（c）とを含有し、上記（a）及び（b）成分の合計量（100重量部）に対し、上記の各（a）、（b）及び（c）成分の割合がそれぞれ次の条件を満足する。

【数1】

$50 \text{ 重量部} < (a) \leq 99.99 \text{ 重量部}$

$0.01 \text{ 重量部} \leq (b) < 50 \text{ 重量部}$

$0.001 \text{ 重量部} \leq (c) \leq 1 \text{ 重量部}$

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[594137579]

1. 変更年月日

1994年 8月12日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋一丁目1番1号

氏 名

三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社